臺 灣 總 督 府

農 業 試 驗 所 彙 報

第 二 百 十 二 號

熱帶亞細亞產新植物鞣劑に關する
鞣 製 科 學 的 研 究

第3報　マングローブ・タンニン抽出に關する研究

臺灣總督府農業試驗所

昭 和 十 八 年 四 月

熱帶亞細亞產新植物鞣劑に關する研究第一、第二報に於て海南島產テリハボク樹皮及び南支、佛領印度支那產廣東薯榔（クナウ）に關して研究成績を公表したが、玆に南方圈諸地域に廣範に分布し東亞共榮圈最大のタンニン資源なるマングローブに就きその利用に際して先決的問題たる樹皮浸出に關し鞣製化學的研究を遂げた結果を本彙報に登載する。蓋しマングローブ・タンニンの有する特異性に基き從來本邦鞣製工業に供用されざりし諸相を究明し之が活用に資する所尠からずと思料する。

昭和十八年四月

臺灣總督府農業試驗所長

農學博士　磯　永　吉

臺灣總督府農業試驗所彙報　第二百十二號

熱帶亞細亞產新植物鞣劑に關する鞣製科學的研究

第3報　マングローブ・タンニン抽出に關する研究

目　　次

I 緒　　言 …… 1

II 實驗方法及び實驗結果 …… 3

1. 抽出に及ぼす溫度の影響 …… 4
2. 浸出時間の影響 …… 6
3. 浸出に及ぼす粉碎度の影響 …… 6
4. 浸出水交換回數の影響 …… 7
5. 使用樹皮及び用水の量比の影響 …… 7
6. 4 槽式循環浸出 …… 9
7. 高溫並に低溫浸出鞣液による鞣製試驗 …… 9

III 考　　察 …… 10

IV 摘　　要 …… 12

熱帯亞細亞產新植物鞣劑に關する鞣製科學的研究

第3報

マングローブ・タンニン抽出に關する研究

技師　先本勇吉

I 緒言

東亞熱帯圏沿海の到る所生產され、共榮圏最大のタンニン資源と考へられるマングローブ樹皮は、本邦に於ては從來殆んど鞣製には供用されてゐなかつた。之が鞣劑への活用は最も時局の要請する所である。而してマングローブの利用に當つて先決的問題は、樹皮の浸出卽ち樹皮より澁液の調製の問題であり、所謂リーチングによつて鞣皮工場に於て樹皮を直接利用するに際しては勿論、之をエキス化して利用するに於ても樹皮浸出最適條件を見出す事が最初の問題である。樹皮であり材であり乃至は果殼莖葉であるタンニン材料は、それらの組織的特質と、それらの含む所のタンニンの化學的特性に基いて各材料固有のタンニン浸出最適條件を有するものである。各種の主要なるタンニン材料に對するそれらに就ては、殊にタンニン抽出最適溫度に關しては Eitner、Jakimowff、Paessler、Procter-Parker、Pawlowitsch、Gayley、Schepelansky-Grosnopulo、Dumesny-Noyer 等によつて研究され、その概要は第1表の通りである。

臺灣農事報　第39年　第4號別刷

Gerbereitechnologische Untersuchungen über die neuen pflanzlichen Gerbmittel von tropischem Asien.

III. Mitteilung

Ueber die Diffusion von Mangrovenrinde.

von Y. Sakimoto. (Aus dem Laboratorium für Gerbereiwissenschaft an der landwirtschaftlichen Forschungsanstalt zu Taihoku, Japan.)

第1表 各タンニン材料浸出最適温度

タンニン材料	最適温度 (°C)	研究者	年次
Eichenrinde	90~100	Procter-Parker	1895
		Paessler	1919
		Eitner	1895
Fichitenrinde	90~100	Pawlowitsch	1926
		Eitner	1895
Weidenrinde	90~100	Eitner	1895
		Paessler	1919
		Pawlowitsch	1926
		Schepelansky-Grosnopulo	1912
Birkenrinde	90	Jakimoff	1928
Hemlockrinde	90~100	Eitner	1895
Mimosarinde	70~80	Procter-Parker	1895
	120~140	Eitner	1895
Mangrovenrinde	80~90	Procter-Parker	1895
Eichenholz	100~120	Eitner	1895
		Paessler	1912
		Pawlowitsch	1926
Kastanienholz	100~120	Paessler	1912
Quebrachoholz	100~120	Eitner	1895
		Procter-Parker	1895
		Paessler	1912, 1919
Sumack	50~60	Procter-Parker	1895
		Paessler	1919
Valonea	90~100	Procter-Parker	1895
		Paessler	1919
Myrobalanen	90~100	Procter-Parker	1895
		Paessler	1919
Algarobilla	90~100	Paessler	1919
Badan	70~80	Pawlowitsch	1926
Trillo	50~60	Procter-Parker	1895
Divi-divi	100	Eitner	1895
		Paessler	1919

マングローブ樹皮に關しては Procter-Parker (J. Soc. Chem. Ind. 636, 1895) がその浸出最適溫度に就き第2表の如き結果を得て居る。

第2表 各溫度に於けるマングローブ・タンニン

抽出狀態 Procter-Parker 1895

(最高抽出量を100とする指數)

抽出温度 (°C)	タンニン	可溶性非タンニン	抽出温度 (°C)	タンニン	可溶性非タンニン
15	62	83	60〜70	95	91
15〜30	76	83	70〜80	97	89
30〜40	83	100	80〜90	100	86
40〜50	88	91	90〜100	96	91
50〜60	96	82			

著者は佛領印度支那産マングローブに就きタンニン抽出に及ぼす浸出温度、時間、粉砕度、浸出液交換回數、使用樹皮と用水の量比の影響を検討し、更に最小容積中に最高量のタンニンを浸出する目的のため多槽式循環浸出に關し試験すると共に、バークを直接リーチングにより鞣製に供用する場合、高低兩様温度による浸出溢液を用ひ軍用甲革製出を目標とする鞣製試験も併せ行ひ、浸出最適温度決定に資すると共にマングローブ鞣製の特異性の一端を観察した結果を茲に報告する事とした。

II 實驗方法及び實驗結果

i) 供試料

昭和17年2月、佛領印度支那産マングローブ樹皮として臺灣陸軍倉庫へ到着せるものにして樹種は不明。Vorschriften der Provisorischen dritten internationallen offiziellen Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse に從つて分析せる組成は次の如くである。

水分 (%)	タンニン (%)	可溶性非タンニン (%)	不溶性分 (%)
10.75	8.78	5.32	75.15

供試樹皮の粉砕度

6箇の固定せる刃に對し軸に取付けた4箇の刃を1分間1140回轉し篩板孔直徑12mmの篩板を附した粉砕機によつて粉砕使用した。

ii) タンニン定量法

クロム處理せざる乾燥皮粉を以て除タンニンし Löwenthal 法により定量を行つた。この場合標準液は嚴密な0.1% Gallusgerbsäure 液を用ひ、マングローブ・タンニンに對し Gallusgerbsäurefaktor として 1.09 を使用した。

iii) 可溶性非タンニン

可溶性分よりタンニンを減じ非タンニンとした。

iv) 全糖分定量法

濾液より醋酸鉛を以て除タンニンし、更に硫酸ソーダにより鉛を除きたるものを糖液とし、之に鹽酸を加へ煮沸し全糖分を轉化糖として Bertrand 法に從ひ定量した。

v) pH の測定

アンチモニー對カロメル電極の迅速水素イオン計を使用した。

1. 抽出に及ぼす温度の影響

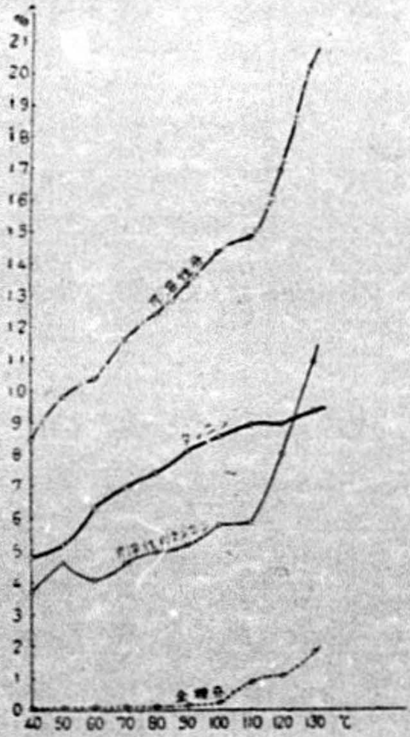
樹皮 15.000g、用水(蒸溜水)300 cc を用ひ40～130°C の間10 °C 毎の温度で1時間浸出を行ひ、浸出殘渣を充分洗ひ全容を500 cc となし抽出成分の定量を行つた。

第3表は各温度に於ける抽出成分の使用樹皮量に對する百分率である。100°C 以上の浸出には Autoclave を用ひた。

第3表 40～130°C の各温度に於ける
タンニン其の他の浸出狀態

浸出温度 (°C)	可溶性分 (%)	タンニン (%)	非タンニン (%)	全糖分 (%)
40	8.43	4.72	3.72	0.05
50	9.80	5.17	4.63	0.07
60	10.34	6.30	4.04	0.08
70	11.60	7.00	4.61	0.09
80	12.37	7.10	4.57	0.09
90	13.33	8.12	5.21	0.12
100	14.34	8.52	5.81	0.18
110	14.76	8.93	5.83	0.87
120	16.89	8.92	7.97	1.04
130	20.15	9.32	10.90	1.77

下圖は第3表を圖示せるものである。



各温度による浸出澁液のタンニン・コロイドの安定度を分割鹽折により測定した。卽ち澁液の各100ccに對し各々食鹽10.20.30gを以て鹽折し、鹽折されないタンニンの含量を測定した結果は第4表の通りである。

第4表　各温度浸出澁液の鹽折されないタンニン量

（使用樹皮に對する%）

浸出温度 (°C)	鹽折されないタンニン量 (%)		
	加　鹽 10g	加　鹽 20g	加　鹽 30g
40	3.08	2.49	1.70
50	2.82	2.39	1.58
60	3.52	2.28	1.71
70	3.50	2.46	1.86
80	3.89	2.92	1.95

90	4.02	2.72	1.88
100	4.93	3.47	2.20
110	4.25	3.15	2.39
120	2.75	3.00	2.20
130	4.96	3.64	2.76

pH は各温度浸出濾液共タンニン分析濃度に於て5.4であつた。

2. 浸出時間の影響

樹皮 15.000g、用水 250cc、90°C にて浸出時間 15～120 分の間15分毎にタンニン定量を行ひ、タンニン抽出に及ぼす浸出時間の影響を試験した結果は第5表の通りである。

第5表　タンニン抽出に及ぼす浸出時間の影響

（各使用樹皮に對する％）

浸出時間(分)	可溶性分(%)	タンニン(%)	可溶性非タンニン(%)	全糖分(%)
15	11.71	7.12	4.59	0.10
30	11.60	7.65	3.95	0.12
45	12.43	7.83	4.63	0.12
60	13.06	7.53	5.53	0.14
75	13.00	7.42	5.58	0.13
90	12.17	7.42	4.75	0.12
120	12.91	7.42	5.49	0.14

3. 浸出に及ぼす粉砕度の影響

粉砕機篩板孔直徑 4、12、30mm により粉砕せる樹皮夫々 15.000g、用水250 cc、浸出温度 90°C、浸出時間 15 分及び30分の 2 通の浸出試験結果は第6表の通りである。

第6表　タンニン抽出に及ぼす粉砕度の影響

（使用樹皮に對する％）

粉碎度（篩板孔直徑mm）	可溶性分（％）		タンニン（％）	
	浸出時間15分	浸出時間30分	15分	30分
4	14.09	14.54	7.53	7.69
12	12.82	12.99	7.17	7.57
30	8.42	9.68	4.45	5.51

4. 浸出水交換回數の影響

水によるタンニン抽出機構は樹皮内に水が滲透し、之によつて細胞内タンニンが溶解され、細胞内外の濃度の差によつてタンニンは外液に移行し、内外液の壓平衡するに至つてタンニンの抽出は停滯する。從つて特定タンニン材料を特定溫度に於て完全にタンニンを浸出し盡す目的に對し、浸出水交換の回數は材料のタンニン含量と用水量に最大の關聯を有するものなるは容易に考へ得る所である。本試驗に於ては樹皮 15.000g を各回用水量 200cc、浸出溫度 90°C、15分間の連續 5 回浸出を行つた。その結果は第7表の如くである。

第7表　同一樹皮の各回用水交換浸出による
各回抽出成分量(使用樹皮に對する％)

浸出回數	可溶性分(％)	タンニン(％)	可溶性非タンニン(％)	全糖分(％)
1.	11.94	7.90	4.04	0.11
2.	1.54	0.74	0.80	0.05
3.	0.17	0.08	0.09	0.02
4.	0.03	0.01	0.02	0.00
5.	0.01	0.00	0.01	0.00

5. 使用樹皮及び用水の量比の影響

使用樹皮と用水の量比が大であればそれ丈抽出成分の絕對量は多い理であ

るが、實際的には最小容積中に最高量のタンニンを抽出し盡す事が要求される。從つて用水の最小限は樹皮を覆ふ程度、即ち使用樹皮量の約3倍以上である。本試驗に於ては量比 5、10、20、30倍なる時浸出されるタンニンの絕對量に幾ばくの量的差異あるやを檢討した。樹皮 15.000g、浸出溫度 90°C、浸出時間15分、試驗結果は第8表の通りである。

第8表　使用樹皮と用水の量比がタンニン抽出に及ぼす效果(使用樹皮に對する%)

使用水量(樹皮量に對する倍數)	可溶性分(%)		タンニン(%)	
	吸引濾過殘渣を水洗せる時	濾過殘渣を水洗せず.	水洗せる時	水洗せず
5	13.74	12.97	7.12	7.06
10	13.89	13.23	7.14	7.11
20	13.89	13.36	7.15	7.12
30	13.88	13.78	7.15	7.14

6. 4 槽式循環浸出

使用樹皮量各槽 15.000g、用水量 200cc、各槽浸出時間30分、浸出溫度 90°C 第1槽の浸出を終へた溢液を以て第2槽を浸出、依つて得られる溢液を以て第3槽、更に第4槽へ移し浸出を行へば同一用水は4箇の浸出槽を通過し、最大濃度の溢液を得、第2回の循環に於ては新しき用水は第2槽より浸出を始め、最後に古き樹皮を除き新しき樹皮と交換せる第1槽の浸出を終へ最大濃度の溢液を得る。第3回の循環は新しき用水は第3槽に入れられ順次浸出を始め、新樹皮と交換された第2槽の浸出を最後とする。從つて正規の循環浸出は第4槽より始まり、第3槽の新樹皮を浸出し終つた溢液からであつて、以降の浸出は4槽の樹皮は必ず4回の浸出を受け、同一用水は必ず4箇の槽を循環通過する。斯くて正規循環浸出によつて得られる溢液は 8°Brk. 約 140cc であつて、使用樹皮量 15g に對する抽出成分の百分率は第9表の如くであつた。

第9表　4槽式循環浸出の正規循環により得られる澁液成分量

澁液番號	可溶性分(%)	タンニン(%)	可溶性非タンニン(%)	全糖分(%)
1.	13.62	8.20	5.42	0.20
2.	13.68	8.25	5.43	0.20

7. 高溫竝に低溫浸出澁液による鞣製試驗

本試驗は高溫度及び低溫度浸出澁液が如何なる革を製出するかを檢し、タンニン抽出最適溫度決定に資すと共に、鞣製過程に於けるマングローブ鞣製の特異性の一端を觀察せんの意圖の下に行へるものである。

(1) 澁　　液

	浸出溫度(°C)	°Brk	タンニン(g/100cc)
(a)	60～80	18	2.65
(b)	80～95	21	3.10

(2) 原　　皮

	種　類	脫灰裸皮重量(kg)
(a)	水牛胎兒	1.900
(b)	同	.900

(3) 鞣製過程

	鞣製所要日數	所要純タンニン(g)
(a) に對し (a)	17	257
(b) に對し (b)	16	126

(4) 加　　脂

(a) 保革油(牛脂7 鯨油3)2. ラード1. レザーオイル1の混合油脂

(b) ウールグリース1. レザーオイル1. カストール油1の混合油脂

何れも濕革に對し5～6%

III 考　　察

1. 浸出に及ぼす温度の影響

（１） 可溶性分浸出狀態は温度の上昇に伴ひ增加し、特に110°C 以上に於て著明な增加を示す。

（２） タンニンの抽出狀態も温度の高き程增加するが、110°C 以上に於ける增加率は極めて小で Procter-Parker が80～90°C にてタンニン抽出量最大なりと稱する現象は本試驗に於ては認められなかつた。

（３） 全糖分抽出狀態は温度の上昇と共に增加し、60～90°C にて大體一定となり、90°C より稍ゝ增加、100°Cを超えると急增する。60°C 以上に於ける糖分の增加は樹皮中の粘質物或ひはヘミセルローズ等の溶出に基くものと思れる。

（４） 浸出温度の如何は澁液の pH に直接影響を及ぼさない。

（５） 第４表より鹽析により除去されるタンニンを算出表示せば第10表の如くであつて、鹽析されたタンニンの絶對量に於ては温度の高い程多いが、夫々の温度に於ける抽出全タンニン量と比較する時は、浸出温度の高低によつて澁液タンニンの鹽析除去される量に大差なく40～130°C の間一貫した傾向はない。從つてタンニンコロイドの安定度は浸出温度によつて著しい影響を受けない。Paessler、Setzler、Marshall、Wilson 等が別途の方法によりマングローブ・タンニンがあらゆる鞣劑タンニン中最も安定であると稱する點と一致する。

第10表　各温度による浸出澁液の鹽析し除かれるタンニン量

浸出温度（°C）	鹽析されたタンニン（%）			各温度に於ける抽出全タンニンを100とする場合の鹽析タンニン量(%)		
	加鹽10g	20g	30g	加鹽10g	20g	30g
40	1.66	2.23	3.02	35.1	47.3	63.8
50	2.36	2.78	3.59	43.2	53.8	69.2

60	2.78	4.02	4.59	44.0	63.8	67.2
70	.50	4.54	5.14	50.0	64.8	73.2
80	3.51	4.48	5.65	47.4	60.6	76.2
90	4.10	5.40	6.26	50.5	66.5	72.0
100	3.79	5.09	6.55	44.4	59.4	77.0
110	4.63	5.78	6.56	52.5	64.7	73.2
120	4.17	5.92	6.72	49.5	67.5	75.3
130	4.36	5.68	6.56	43.6	60.8	70.4

2. 浸出時間の影響

本試驗に於ける浸出條件にあつて既に30分にしてタンニン抽出量は大體一定となり、更に浸出時間の持續により抽出成分の增加は認められない。

3. 粉碎度の影響

粉碎の程度小なる程浸出能率は高い理なれども、細粉にあつては所謂 Cake を生じ易く浸出能率は低下する。篩板孔直徑 4mm と12mmの粉碎度による浸出成分量の差異は、12mm と 30mm に於ける差程大でない。實際的に適當なる粉碎度は12mm程度であらう。

4. 浸出水交換回數の影響

タンニン材料の特質、浸出溫度、時間、粉碎度、浸出水交換の際樹皮に保有される水量等に基く複合因子的係數を K. 材料のタンニン含量を T. 使用樹皮と用水の量比を n、連續新水交換の回數をmとすれば、m回目に得られる濾液のタンニン量は原料樹皮に對する%として $X_m=K\frac{T}{n^m}$ なる式により表はし得ると考へられる。茲にKは極めて複雜な係數なれども、あらゆる條件を一定にし(最適條件)浸出を行へば、本試驗に於るが如く n= 13.6程度では既に m= 3 にして $X_3=0.0$ 程度となり、タンニンの抽出は完全である。

5. 使用樹皮と用水の量比の影響

浸出後吸引濾過殘渣を水洗し全容を一定量となし、抽出成分の定量を行へる場合は量比によつて大差を示さない。水洗せざる場合には量比の大なる程抽出成分絕對量は多く、その程度はタンニンに於て5、10、20、30倍、

夫々の差は 0.1 % 位であつた。實際的には最小容積中にタンニンの最高量を抽出する事が要求されて居り、この點を考慮せば適正量比は3～5程度であらう。

6. 多槽循環浸出

4 標式循環浸出により 8.2% のタンニンを抽出し得、殆ど完全に抽出され得る。

7. 鞣製試験に對する考察

高温度並に低温度兩樣浸出鞣液による鞣製に於て

（1） 所要純タンニン量、タンニン滲透速度及び施用油脂の革内透入狀態に大差を認めない。

（2） 色相に於て著しく差あり。即ち高温浸出鞣液による革は低温による場合に比し遙かに濃暗色である。

（3） 何れの場合も銀面に暗色斑點が生成され易く、高温浸出鞣液による場合が著しい。黑斑生成の原因は革の鞣液面浮上による銀面タンニン又は色素の酸化に基くもの、黑色酸化物の微粒子が樹皮より溶出された粘質物に懸濁され、之が鞣液の靜止によつて浮上し革に纒着固結し、水洗又は漂白によつても脫色し得ない斑點を生成するものと認めらる。之が防止策としては革の鞣液面浮上を絕對避け、樹皮浸出温度を110°C 以下とし粘質物の溶出を避けねばならぬ。尙鞣液内粘質物の由來としては濃度低く而も鞣液が靜止する場合 Bacillus lactis viscosus (Adametz) による所謂 Schleimgärung に基く場合もあらうと考へられる。

（4） マングローブ鞣製の場合瀕發する銀割防止法としては、鞣上り後充分なる水洗により或程度防止可能である。而も充分なる水洗は施用油脂の革内透入にも好影響を與へる樣である。

IV　摘　要

1. 浸出温度40～130°C の間温度高き程抽出成分量多く、タンニン抽出狀態は110°C を超えると增加率は極めて小、之に反し可溶性分及び可溶性非タンニンは110°C を超えると急增する。

2. 全糖分は浸出温度 60～90°C に於て一定、温度の上昇に伴ひ除々に増加し 100°C を超えると急増する。之は樹皮内粘質物等の溶出に基くものと思れる。
3. 浸出温度が滋液タンニン・コロイドの安定度に及ぼす影響を鹽折法により検するに、40～130°C の間温度の高低により安定度に著しい差を示さない。又浸出温度は滋液 pH に直接變化を與へない。
4. 浸出時間は粉砕度篩板孔直徑 12mm、使用樹皮と用水の量比約 13、90°C の浸出では30分で充分である。
5. 樹皮粉砕度に關しては篩板孔直徑 4 mm と 12mm の差に基くタンニン抽出量の差異は 12mm と 30mm の差に基く差異程大でなく、適當な粉砕度は 12mm 程度であらう。
6. 同一樹皮の各回新水交換連續浸出に於て最適浸出條件下にては、各回タンニン抽出量は指數函數的に減少しタンニン含量約 9 %、樹皮對用水の量比 13.6程度では新水交換回數 3 回にして、殆ど完全にタンニンを抽出し得る。
7. 使用樹皮量と用水量の比がタンニン抽出に及ぼす影響は、量比大なる程抽出絶對量は大であるが、その程度は浸出殘渣を充分水洗する場合には量比の差に基く著明な差異は認められない程度であつた。
8. 4 槽循環浸出により樹皮 15.0g、用水 200cc を以て 8°Brk 140cc の滋液が得られ、使用樹皮含有タンニンを完全に抽出し得た。
9. 高温竝に低温浸出滋液による鞣製試驗に於て、兩者の間に所要純タンニン量、タンニン皮内滲透速度、加用油脂革内透入狀態に大差なく、製出革の色相は高温浸出滋液による場合、低温浸出による際よりも著しく濃暗色であり、銀面に暗色斑點生成の度も前者に於て著明であつた。
10. 革の色相を良好ならしむる爲、更に銀面の斑點生成の誘因となる粘質物の溶出を避る爲には、樹皮浸出温度は可及的低温を可とする。斑點生成防止法としては、革の滋液面浮上を避け屡々手返を行ふべきであり、マングローブ鞣製に頻發する銀割は滋より上げて充分なる水洗を行ふ事により或る程度防止し得。

參 考 文 献

先木勇吉 : Mangrove の鞣料としての利用性に就て、臺灣農事報第38年第11號 昭和17年

P. Pawlowitsch : Die Gerbextrakte 1929

M. Bergmann : Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation II/1 1931

昭和十八年八月十四日印刷
昭和十八年八月十八日發行

臺灣總督府農業試驗所

臺北市榮町一丁目二十八番地
印刷人　中村誠德

臺北市榮町一丁目二十七番地
印刷所　松浦屋印刷部